



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

0 261 421
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87112300.6

51 Int. Cl. 4: C12C 9/02

22 Anmeldetag: 25.08.87

30 Priorität: 24.09.86 DE 3632401

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI NL

71 Anmelder: Hopfen-Extraktion HVG Barth,
Raiser und Co.
Auenstrasse 18-20
D-8069 Wolnzach(DE)

72 Erfinder: Forster, Adrian, Dr.
Schliessstättweg 10
D-8069 Wolnzach(DE)
Erfinder: Geyer, Stefan
Jägerstrasse 23
D-8069 Wolnzach(DE)
Erfinder: Schulmeyr, Josef
Schlossstrasse 2
D-8069 Wolnzach(DE)
Erfinder: Schmidt, Roland
Pfaffenhofener Weg 8
D-8069 Wolnzach(DE)
Erfinder: Gehrig, Manfred, Dr.
Lug ins Land 10
D-8069 Wolnzach(DE)

74 Vertreter: Czowalla . Matschkur Patentanwälte
Dr.-Kurt-Schumacher-Strasse 23 Postfach
9109
D-8500 Nürnberg 11(DE)

54 Verfahren zur Extraktion unpolarer Inhaltsstoffe aus Hopfen.

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Extraktion von unpolaren Inhaltsstoffen aus Hopfen unter gleichzeitiger Abtrennung der Rückstände unpolarer Pflanzenschutzmittel, wobei in einem ersten Schritt das Pflanzenschutzmittel sowie unter den gewählten Bedingungen lösliche sonstige Inhaltsstoffe aus Naturstoffen mit verdichteten Gasen extrahiert werden und in einer nachfolgenden Stufe das gelöste Gemisch über ein Adsorbens geleitet und das Pflanzenschutzmittel selektiv aus der Mischung entfernt wird.

EP 0 261 421 A2

Verfahren zur Extraktion unpolarer Inhaltsstoffe aus Hopfen

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Extraktion von unpolaren Inhaltsstoffen aus Naturstoffen mit Hopfen unter gleichzeitiger Abtrennung der Rückstände unpolarer Pflanzenschutzmittel. Allerdings wird in diesem Zusammenhang der Hopfen lediglich beispielhaft genannt, da das Problem der Entfernung unerwünschter Rückstände bei zahlreichen Naturstoffen auftritt, seien die Ausgangsstoffe nun wildwachsend oder kultiviert.

Die wertbestimmenden Inhaltsstoffe von Hopfen sind die Hopfenharze und Hopfenöle. Die wichtigsten Hopfenharze, die α - und β -Bittersäuren sowie die sonstigen Weichharze haben unpolare lipophilen Charakter, ebenso die Terpene und Sesquiterpene des Hopfenöles. Da alle Substanzen relativ instabil sind, existieren zahlreiche Möglichkeiten, die wesentlichen Inhaltsstoffe von Pflanzenmaterial durch Extraktion mit geeigneten Lösemitteln zu trennen und zu konzentrieren (vgl. zum Stand der Technik z.B. SANDER, W. und DEUBLEIN, B. in Brau-Industrie 1982, S. 997).

Als Extraktionsmittel kommen organische Lösungsmittel in Betracht, insbes. Dichlormethan, Hexan, Methanol oder Ethanol. In letzter Zeit wird auch die Extraktion von Hopfen mittels hochverdichtetem CO_2 beschrieben. Bei dem Verfahren gemäß DE-PS 21 27 618 wird nach Druck und Temperatur überkritisches CO_2 als Extraktionsmittel angewandt. Die Trennung der gewünschten Stoffe vom Lösungsmittel erfolgt anschließend durch Dichteminderung unter Druckabsenkung mit gleichzeitiger CO_2 -Verdampfung. Die so gewonnenen CO_2 -Extrakte gelten in der Fachwelt als besonders rein und lagerstabil.

Hopfen wird während seiner Wachstumsperiode von März bis August mit zahlreichen Pflanzenschutzmitteln behandelt, die letztlich immer in irgend einer Form zu Rückständen führen, wenn auch teilweise in geringen Mengen. In der BRD sind gegenwärtig ca. 40 Pflanzenschutzmittel für den Hopfenanbau erlaubt.

Die Rückstände dieser Pflanzenschutzmittel sind verständlicherweise in jedem Fall unerwünscht, wie die intensive Diskussion in der Öffentlichkeit unterstreicht. Besonders Rohstoffe für die Bierbereitung unterliegen einer kritischen Bewertung, da sich Bier aufgrund des Reinheitsgebotes als ein sehr sensibles Lebensmittel erwiesen hat. So wäre infolgedessen als vorteilhaft anzusehen, gelänge es, möglichst rückstandsarme Hopfen bzw. Hopfenprodukte zu erzeugen.

Zwar gelingt es bereits, den Anfall von Rückständen zu verringern, indem krankheitstolerante Hopfensorten gezüchtet und angebaut werden; Rückstandsfreiheit ist jedoch ein unerreichbares Ziel. Durch die Extraktion mit Lösungsmitteln kann ebenfalls eine partielle Verarmung erreicht werden. Je selektiver ein Lösungsmittel ist, desto weniger Rückstände dürften extrahiert werden. Ergebnisse über z.B. Dithiocarbamatrückstände sind in Brauwelt, 1981, 825 (Nitz, S. et al) und Schwermetalle in Brauerei-Rundschau, Jg. 92, Juli 1981, Nr. 7 (Schur F. et al) publiziert worden. Wenn auch anzunehmen ist, daß das sehr selektive und unpolare Lösungsmittel CO_2 z.B. gegenüber Ethanol den Vorteil hat, daß es Pflanzenschutzmittel mit polarem Charakter nicht erfaßt, so existieren andererseits doch eine Anzahl unpolarer Pflanzenschutzmittel, die bei der CO_2 -Extraktion aus der Pflanze gelöst werden können. So wird beispielsweise in Planta Medica Nr. 2, April 1984, S. 171 - 173, über die Möglichkeit berichtet, Rückstände von Pflanzenschutzmitteln aus Drogen mittels überkritischem Kohlendioxid zu entfernen. DDT und Hexachlor cyclohexan als lipophile Komponenten werden bei relativ niedrigen Drücken (80 - 120 bar) aus Drogen extrahiert, deren wertbestimmende Wirkstoffe erst bei höheren Drücken (> 150 bar) erfaßt werden oder sowieso polare, in CO_2 unlöslichen Charakter haben. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß das geschilderte Verfahren nur bei Pflanzen anwendbar ist, die keine lipophilen Wirkstoffe, wie z.B. ätherische Öle, enthalten.

Die aus Hopfen zu gewinnenden Wirkstoffe sind jedoch lipophil, und damit erweist sich das in Planta Medica beschriebene Verfahren auf Hopfen nicht anwendbar.

Die Versuche zur Verminderung des Rückstandsgehaltes wurden mit drei wichtigen Vertretern von Pflanzenschutzmitteln durchgeführt:

1. Folpet (N-Trichlormethylthiophthalimid) sowie
2. Metalaxyl (D, L-N-2,6-Dimethylphenyl-N-(2'-methoxyacetyl)-alaninmethylester als Fungizide und

3. Endosulfan (6, 7, 8, 9, 10, 10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxyl) als Insektizid.

Untersuchungen anhand des Fungizides Folpet (N-Trichlormethylthiophthalimid), welches vorzugsweise gegen Pilzbefall mit Peronospora, Phomopsis, Fusicladium, Botrytis u.a. verwendet wird, ergaben, daß bei allen bisher bekannten Bedingungen, sowohl im flüssigen Bereich (z.B. 70 bar, 15°C oder 150-300 bar, 25°C) als auch im überkritischen Bereich (150-300 bar, 40-80°C) mit CO_2 eine Extraktion erfolgt. Bei der notwendigen Abscheidung fallen also der Extrakt und das Folpet gemeinsam an. Eine Dekontamination kann

bei 80-100 bar und 60°C von z.B. 50 ppm im Ausgangshopfen auf 0,5 ppm erfolgen. Dem Vorteil der 99%igen Rückstandsentsorgung steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß von dem löslichen Extrakt etwa 10-20 % ebenfalls mitgehen. Die Abscheidung dieses Extraktanteiles mit dem Folpet führt zu einem mit dem Rückstand stark angereicherten Produkt, das verworfen werden muß. Die Wirkstoffextraktion des so dekontaminierten Hopfens kann anschließend bei normalen Extraktionsbedingungen durchgeführt werden. Während also einerseits nahezu rückstandsfreier Extrakt entsteht, müßte andererseits ein untragbarer wirtschaftlicher Nachteil in Form des bei der Dekontamination anfallenden Extraktes in Kauf genommen werden.

Hieraus ergibt sich das Bedürfnis nach Abhilfe unter Abtrennung der Fungizidrückstände, ohne daß zugleich unerträgliche hohe Anteile an Hopfenextrakt verloren gehen. Es wird eine nahezu quantitative Entfernung der Fungizide angestrebt. Durch die Erfindung erreicht man dies bei einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art dadurch, daß in einem ersten Schritt des Verfahrens das Pflanzenschutzmittel sowie unter den gewählten Bedingungen lösliche sonstige Inhaltsstoffe aus Naturstoffen mit verdichteten Gasen extrahiert werden, und in einer nachfolgenden Stufe das gelöste Gemisch über ein Adsorbens geleitet und das Pflanzenschutzmittel selektiv aus der Mischung entfernt wird. In der ersten Verfahrensstufe wird also das Extraktionsmittel, insbesondere CO₂, durch die Hopfenschüttung gepumpt. Hierbei werden die dem Hopfen anhaftenden Rückstände von Pflanzenschutzmitteln, in dem untersuchten beispielhaften Fall das Folpet, ebenso gelöst wie ein nicht unbeachtlicher Anteil an Hopfenölen und -harzen. In einem sich anschließenden zweiten Verfahrensgang wird die in der ersten Stufe gelöste Mischung aus Hopfenwirkstoffen und Pflanzenschutzmittel in einen Autoklaven überführt, der das Adsorbens enthält, welches nun das Pflanzenschutzmittel bindet und zurückhält, hingegen gegenüber den Harzen und Ölen des Hopfens keine Adsorptionswirkung entfaltet.

Die folgende Übersicht zeigt die adsorbierende Wirkung einiger Adsorbentien für Folpet sowie für die extrahierten Wertstoffe des Hopfens:

	Adsorptionsmittel		Adsorption von	
	Folpet		Harz und Öl	
	Aktivkohle	+		+
	Kieselgur grob	(+)		-
	Kieselgur fein	(+)		-
	Celite 545	+		-
	Celite 512	-		-
	Kieselgel 90 mesh	+		(-)
	Ionenaustauscher	-		-
	Aluminiumoxid	+		+
	Magnesiumoxid	+		+
	Na-Bentonit	+		(-)
	PVPP (Polyvinylpyrrolidon)	+		-

- + gute quantitative Adsorption
 (+) gute, aber nicht quantitative Adsorption
 - keine Adsorption
 (-) geringfügige Adsorption.

Von den in der Tabelle aufgeführten Mitteln erweisen sich als gut geeignet Celite 545, PVPP, begrenzt geeignet Na-Bentonit, Kieselgel und Kieselgur. Das vom Fungizid durch Adsorption befreite Gemisch von Lösungsmittel und Extraktionsstoffen wird nach Dichteerniedrigung, durch z.B. Druckabsenkung und CO₂-Verdampfung, getrennt. Das von den Hopfeninhaltsstoffen befreite CO₂ wird anschließend verflüssigt und wieder dem Extraktionskreislauf zugeführt. In besonders vorteilhafter Weise wird das Gemisch nach der Adsorption ohne Druckabsenkung zurückgeführt, d.h. mit einer Kreislaufpumpe wird ein isobarer Lösungsmittelkreislauf aufrechterhalten. Zum einen werden die Kompressionskosten eingespart, zum anderen werden lediglich bis zur Sättigung des Lösungsmittels Hopfenwirkstoffe gelöst. Sind die gesuchten Pflanzenschutzmittel extrahiert und adsorbiert, kann der Adsorptionsautoklav aus dem Kreislauf genommen und können wie bei einer normalen Extraktion die optimalen Bedingungen eingestellt werden. Für jedes Pflanzenschutzmittel ist ein spezifisch geeignetes Adsorptionsmittel, das die Hopfeninhaltsstoffe nicht oder nur wenig erfaßt, zu finden. Das "Adsorptionsmittel" kann dabei aus einem oder mehreren Mitteln bestehen, wobei eine Hintereinanderschaltung mehrerer Mittel oder eine Mischung vorstellbar ist. Zu beachten ist auch, daß für jedes Adsorptionsmittel ein optimaler Temperaturbereich einzustellen ist, der eine mögliche Desorption vermeidet.

Die folgenden Vergleichsbeispiele stellen die Extrahierbarkeit eines unpolaren Pflanzenschutzmittels, wie Folpet, bei Anwendung üblicher Verfahrenstechniken dar. Es wurde ein stark mit 78.9 ppm Folpet belasteter Hopfen eingesetzt. Als Lösungsmittel dienten Hexan, Dichlormethan, 100 % Ethanol, ein Gemisch aus 10 % Wasser und 90 % Ethanol sowie CO₂ unter drei Bedingungen. Die folgende Tabelle zeigt die Folpet-Reste nach einer erschöpfenden Harzextraktion in den Hopfentrebern, die Folpet-Gehalte in den Extrakten, sowie in der letzten Spalte die prozentualen Wiederfindungsraten, bezogen auf die 78.9 ppm:

Extraktionsmittel	ppm Folpet		Wiederfindungs- rate in % relativ
	i.d. Treber	im Extrakt	
Hexan	1.2	533.5	82.5
Dichlormethan	n.n.	429.1	76.1
100 % Ethanol	n.n.	386.5	68.6
90 % Ethanol + 10 % Wasser	n.n.	326.3	66.2
CO ₂ /70 bar 15°C	3.8	635.8	95.4
CO ₂ /150 bar 25°C	4.5	603.5	91.2
CO ₂ /220 bar 50°C	2.6	606.4	94.1
CO ₂ 300 bar 50°C	1.6	653.1	97.8

In jedem dieser untersuchten Fälle steht einer erschöpfenden Wertstoffextraktion eine nahezu quantitative Extraktion des Folpets gegenüber. Die mangelhaften Wiederfindungsraten des Folpet bei den organischen Lösungsmittelextraktionen lassen auf eine Zersetzung des Fungizids schließen, die je nach der thermischen Belastung bei der Eindampfung ein unterschiedliches Ausmaß annehmen kann. Wie zu erwarten war, ist keines der Verfahren in der Lage, Extrakte spezifisch nur mit Hopfeninhaltsstoffen ohne das Fungizid Folpet zu erzeugen.

Anhand der folgenden Vergleichsbeispiele wird aufgezeigt, welche Möglichkeit zur Erfassung des Folpets in einer ersten Stufe durch die jeweilige Wahl von Druck und Temperatur des Kohlendioxids besteht, ohne andererseits schon wertvolle Hopfenharze oder -öle zu extrahieren. Hopfenpellets mit 12.6 ppm Folpet wurden jeweils 3 h bei verschiedenen Parametern mit CO₂ durchströmt. In der folgenden Tabelle zeigt die erste Spalte die restlichen Folpet-Gehalte in den Pellets nach der ersten Extraktionsstufe. Die zweite Spalte gibt die auf den Ausgangsgehalt berechnete Dekontaminationsrate wieder, und die dritte Spalte gibt an, welche relative Ausbeute an Hopfenharzen bzw. -ölen, bezogen auf den Ausgangsgehalt, bereits in der ersten Stufe mit dem Folpet mitgehen.

Extraktions- parameter	ppm Folpet i.d. Hopfenpellets	% Entfernungs- rate an Folpet	Extrakt aus- beute % relativ
---------------------------	----------------------------------	----------------------------------	---------------------------------

100 bar/20°C	0.6	95	34.3
100 Bar/60°C	1.9	85	19.4
90 bar/60°C	4.8	62	5.1
70 bar/40°C	8.3	34	2.5

In jedem Falle erfaßt man bei der Reinigungsstufe deutlich mehr Folpet als Hopfenharze. Während jedoch im Falle einer wirkungsvollen Entfernung des Folpets nicht unerhebliche Mengen an Wertstoffen extrahiert werden, die als stark kontaminiert anzusehen sind, würde eine nahezu quantitative Entfernung des Folpets ohne das Lösen von Extraktionsstoffen unwirtschaftlich lange dauern und kann daher nur bei sehr geringen Ausgangsmengen in Betracht gezogen werden.

Wesentlich vorteilhafter erweist es sich daher, das oder die Pestizide ohne die Hopfenharze bzw. -öle an ein Adsorbens zu binden. Als Verfahrensbeispiele dienen Hopfenpellets mit 12.6 ppm Folpet. Sie werden in einem ersten Schritt dekontaminiert, das Folpet an das Adsorbens gebunden und der zwangsläufig mitextrahierte Harz- und Ölanteil durch Dichteerniedrigung abgeschieden. Denkbar ist es, unter normalen Extraktionsbedingungen (also höherem Druck) CO₂ durchzupumpen. Diese Variante erweist sich besonders bei sehr niedrigen Ausgangsdaten als vorteilhaft. In jedem Fall empfiehlt es sich jedoch, nach der Entfernung des Pestizides den Adsorptionsautoklaven zu umgehen, da dadurch die jeweilige Standzeit des Adsorptionsmittels verlängert werden kann. Das Adsorptionsmittel wurde im vorliegenden Fall im Verhältnis 1:10 zur Hopfenpelletschüttung vorgelegt. Die Resultate zeigen allesamt, daß es mit dem beschriebenen Verfahren gelingt, Folpet-freie Extrakte zu produzieren. Das unerwünschte Pestizid bleibt im Adsorptionsmittel, ohne daß Zersetzungsprodukte entstehen.

Extraktions- parameter	Adsorptionsmittel		ppm Folpet im Gesamtextrakt	ppm Folpet i.d.Trebern	Relative Extraktionsausbeute %	
	1. Stufe	2. Stufe			1. Stufe	2. Stufe
220/50	220/50					
1h	2h	Kieselgur	0.5	n.n.	63	34
1h	2h	Kieselgel	0.3	n.n.	64	28
1h	2h	Bentonit	0.2	n.n.	61	35
1h	2h	Celite 545	n.n.	n.n.	66	32
1h	2h	PVPP	n.n.	n.n.	62	31
100/60	220/50					
1.5h	2.5h	Kieselgur	0.3	n.n.	10	88
1.5h	2.5h	Kieselgel	0.2	n.n.	14	86
1.5h	2.5h	Bentonit	0.2	n.n.	15	82
1.5h	2.5h	Celite 545	n.n.	n.n.	12	87
1.5h	2.5h	PVPP	n.n.	n.n.	13	87

Ansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von unpolaren Inhaltsstoffen aus Hopfen unter gleichzeitiger Abtrennung der Rückstände unpolarer Pflanzenschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt das Pflanzenschutzmittel sowie unter den gewählten Bedingungen lösliche sonstige Inhaltsstoffe aus Naturstoffen mit verdichteten Gasen extrahiert werden, und in einer nachfolgenden Stufe das gelöste Gemisch über ein Adsorbens geleitet und das Pflanzenschutzmittel selektiv aus der Mischung entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pflanzenschutzmittel bei niedriger Dichte des Lösungsmittels bei Drücken zwischen 70 und 120 bar und Temperaturen zwischen 40°C und 80°C extrahiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pflanzenschutzmittel bei den gleichen Druckbedingungen wie die Extraktion in einer nachfolgenden Stufe selektiv von einem festen Adsorptionsmittel adsorbiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pflanzenschutzmittel bei einer Temperatur adsorbiert wird, bei der das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht auf der Seite der Adsorption liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Kieselgur, Kieselgel, Bentonit, PVPP od. dgl. als Adsorbentien verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Adsorbentien nacheinander oder ein Gemisch derselben verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlich zum Pflanzenschutzmittel gelösten Inhaltsstoffe nach der Adsorption durch Dichteerniedrigung des Lösungsmittels abgetrennt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlich zu den Pflanzenschutzmitteln gelösten Inhaltsstoffe bei Drücken zwischen 40 und 60 bar und Temperaturen oberhalb der Dampfdruckkurve abgeschieden werden, bei denen das Lösungsmittel gasförmig vorliegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Extraktion und Adsorption der Pflanzenschutzmittel sowie die Rückführung des evtl. mit weiteren Inhaltsstoffen beladenen Lösungsmittels isobar erfolgen.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 261 421
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87112300.6

(51) Int. Cl.⁴: C12C 9/02

(22) Anmeldetag: 25.08.87

(30) Priorität: 24.09.86 DE 3632401

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13(94) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI NL(98) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 28.09.88 Patentblatt 88/39

(71) Anmelder: Hopfen-Extraktion HVG Barth,
Raiser und Co.
Auenstrasse 18-20
D-8069 Wolnzach(DE)

(72) Erfinder: Forster, Adrian, Dr.
Schiesstättweg 10
D-8069 Wolnzach(DE)
Erfinder: Geyer, Stefan
Jägerstrasse 23
D-8069 Wolnzach(DE)
Erfinder: Schulmeyr, Josef
Schlossstrasse 2
D-8069 Wolnzach(DE)
Erfinder: Schmidt, Roland
Pfaffenhofener Weg 8
D-8069 Wolnzach(DE)
Erfinder: Gehrig, Manfred, Dr.
Lug ins Land 10
D-8069 Wolnzach(DE)

(74) Vertreter: Czowalla . Matschkur Patentanwälte
Dr.-Kurt-Schumacher-Strasse 23 Postfach
9109
D-8500 Nürnberg 11(DE)

(54) Verfahren zur Extraktion unpolarer Inhaltsstoffe aus Hopfen.

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Extraktion von unpolaren Inhaltsstoffen aus Hopfen unter gleichzeitiger Abtrennung der Rückstände unpolarer Pflanzenschutzmittel, wobei in einem ersten Schritt das Pflanzenschutzmittel sowie unter den gewählten Bedingungen lösliche sonstige Inhaltsstoffe aus Naturstoffen mit verdichteten Gasen extrahiert werden und in einer nachfolgenden Stufe das gelöste Gemisch über ein Adsorbens geleitet und das Pflanzenschutzmittel selektiv aus der Mischung entfernt wird.

EP 0 261 421 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 2300

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	GB-A-2 072 657 (A. MÜLLER) * Ansprüche 1-5,8; Seite 2, Zeilen 18-22 *	1,2,4-8	C 12 C 9/02
Y	GB-A-1 477 705 (HOECHST AG) * Anspruch 1 *	1,2,4-8	
A	DE-A-2 223 698 (WHITE TOMKINS) * Ansprüche 1,2 *	1,5	
A	JOURNAL OF THE INSTITUTE OF BREWING, Band 86, Nr. 6, November-Dezember 1980, Seiten 296-298, London, GB; J.B. McRAE et al.: "Solubility of hop alpha and beta-acids in liquid carbon dioxide" * Seite 288, rechte Spalte *	1	
A	FOOD TECHNOLOGY, Band 40, Nr. 7, Juli 1986, Seiten 57-64, Chicago, Illinois, US; S.S.H. RIZVI et al.: "Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications" * Seite 60, rechte Spalte - Seite 61, linke Spalte, Absatz 3 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 12 C A 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-07-1988	Prüfer WIESER, M.R.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)